

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-261513**

(43)Date of publication of application : **24.10.1990**

(51)Int.Cl.

B01D 53/22
// B01D 69/02
B01D 71/76
C01B 13/02
C01B 21/04

(21)Application number : **01-081585**

(71)Applicant : **TOSOH CORP**

(22)Date of filing : **03.04.1989**

(72)Inventor : **TSUJITA YOSHIHARU**

TAKIZAWA AKIRA

KINOSHITA TAKATOSHI

SHIMIZU TAKEO

MIYAKI YOSHIYUKI

(54) METHOD FOR CONTROLLING GAS PERMEABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily control the velocity of permeation of gas through a membrane and the selectivity of permeation with electricity at about room temp. by bringing electrodes into contact with both sides of the membrane made of an electrically conductive polymer and impressing voltage between the electrodes.

CONSTITUTION: Electrodes are brought into contact with both sides of a membrane made of an electrically conductive polymer, e.g., a polymer of a heterocyclic arom. compd. such as pyrrole or its deriv. and voltage is impressed between the electrodes. The velocity of permeation of gas and the selectivity of permeation can easily be controlled with electricity at about room temp. The gas is not especially limited and may be oxygen, hydrogen, CO₂, CO, gaseous halogen such as chlorine or org. gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

平2-261513

⑬ Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
 B 01 D 53/22 7824-4D
 // B 01 D 69/02 7824-4D
 71/76 7824-4D
 C 01 B 13/02 Z 6939-4G
 21/04 N 7508-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)10月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 気体透過性制御方法

⑯ 特 願 平1-81585

⑰ 出 願 平1(1989)4月3日

特許法第30条第1項適用 昭和63年10月15日、社団法人繊維学会発行の「繊維学会予稿集
 1988(F)」に発表

⑱ 発 明 者 辻 田 義 治 愛知県春日井市石尾台2-8-15
 ⑱ 発 明 者 滝 澤 彰 愛知県春日井市高森台3-22-6
 ⑱ 発 明 者 木 下 隆 利 愛知県名古屋市名東区平和が丘1-70 猪子石住宅5-203
 ⑱ 発 明 者 清 水 剛 夫 京都府宇治市中御蔵山5-2-1
 ⑱ 発 明 者 宮 木 義 行 神奈川県厚木市岡田1775番地
 ⑲ 出 願 人 東ソー株式会社 山口県新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1. 発明の名称

気体透過性制御方法

2. 特許請求の範囲

導電性高分子膜の両面に電極を接触させ、電極に電圧を負荷することによる導電性高分子膜の気体透過性制御方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、導電性高分子膜を利用した気体透過性制御方法に関するものである。本発明の方法は、酸素など気体の濃縮や分離あるいは気体の流量の調整などに有用である。

〔従来の技術〕

膜により酸素等の気体を他の気体から分離する方法はこれまで数多く研究されてきた。たとえば、特定の気体の選択透過性を向上させたり、気体透

過速度を向上させるため、様々な高分子膜の開発やそれらの物理的処理や化学修飾による改質が行われている。(文献例、妹尾学、木村尚史共著、「新機能材料“膜”」、工業調査会、1983年；清水、斉藤、中川共著、「新しい機能膜」、講談社、1984年)これら従来の高分子膜を用いた気体分離は、膜の両面間の気体の濃度差(圧力差)を駆動力とする分子拡散に基づくものであった。

一方、液体電解質を用いて空気から酸素を分離する方法が提案されている(U. S. 3, 888, 749)。この場合、液体電解質をポンプで送って分離が行われるが、酸素はイオンの形で移動するとされている。さらに、固体電解質膜を用いて、水素の分離(Preprints, Fuel Div. A. C. S., Vol. 20, No. 2, April, 1975)や酸素の分離(U. S. 4, 131, 514)を行なう方法が知られている。これらの場合、無機膜を用いてこれに電気を流して分離が行なわれるが、数百から千℃の温度で行なう必要があり、使用でき

る場所や条件が限定される。

〔本発明が解決しようする課題〕

本発明の目的は、室温に近い温度で、安価で容易に気体透過性を制御する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、電流を通すという導電性高分子膜の特性を利用して膜面に垂直な方向に電圧を負荷することにより酸素等の気体の透過性を容易に制御可能であることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は、導電性高分子膜の両面に電極を接触させ、電極に電圧を負荷することによる導電性高分子膜の気体透過性制御方法を提供するものである。

〔作用〕

以下本発明をさらに詳細に説明する。

本発明で用いる導電性高分子膜とは、ピロール、チオフェン、フラン、インドール、セレンフェン、テルロフェン等のヘテロ環状芳香族化合物あるいはこれらの誘導体の重合体からなる膜、ポリアセ

この場合の支持体としては、イオン交換膜、種々の天然および合成高分子膜、多孔質ガラス、多孔質セラミックなどがある。

化学的重合法の一つである化学的酸化重合は、水あるいは有機溶媒中で、ルイス酸、ハロゲン単体、過酸化物、金属酸などの酸化剤を多孔性の支持体を用いた隔膜法で上記のモノマーと接触させて行われる。あるいは、これら酸化剤を含む支持体にモノマーの蒸気を接触させることによっても導電性高分子膜を得ることができる。

一方、電解酸化重合では、高分子膜で被覆した電極を用いて上記のモノマーを通電下接触させることにより導電性高分子膜が得られる。

複合化の他の方法として、上記のヘテロ環状芳香族化合物を側鎖に持つポリスチレン等の高分子に電解酸化により同じヘテロ環状芳香族化合物をグラフト重合することも可能である。

本発明において、透過性が制御可能な気体とは、酸素、窒素、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、塩素等のハロゲンガス、有機性のガスなどであり特

チレンやポリ(1,6-ヘプタジイン)等あるいはこれらの誘導体であるポリアセチレン系の高分子からなる膜、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンサルファイド等ポリフェニレン系の高分子からなる膜、アニリン、アミノピレンなど芳香族アミン類を重合して得られるイオン性の高分子からなる膜、ポリアセン、ポリフェナントレン等の一般にラダーポリマーと呼ばれている高分子からなる膜である(文献、吉村進著、「導電性ポリマー」、高分子学会編、共立出版)。これらの高分子は化学的重合(独媒重合)あるいは電解重合(電気化学的重合)あるいは気相重合あるいは固相反応等公知の手法によって重合することができる。

これらの導電性高分子はドーピングにより高導電性を付与して用いてもよく、ドーピングなしで用いてもよい。

上記の導電性高分子は単独で膜に成形して使用することもできるが、機械的強度および機能の向上のため、種々の支持体と複合化して用いられる。

に限定されるものではない。

本発明において、導電性高分子膜により気体透過性を制御するには、その膜の両面に接触させて配置した多孔性の電極を介して負荷する電圧を調整すればよい。この操作は、膜の両面間に気体の圧力差がある状態で行ってもよいが、圧力差のない状態で行なってもよい。

ここで使用する電極としては、銅、白金、金、ニッケル、ステンレス、酸化金属被覆金属等である。

気体の透過速度および透過の選択性は電圧の負荷により急激に変化し、負荷の停止により元の値に戻る。そして、変化の程度は電圧が高い程大きく、使用する膜の導電性が大きい程大きい。また、同じ電圧では、膜の両面間に気体の圧力差が小さい程気体の透過性の変化の割合が大きい。

本発明において、こうした気体透過性の制御は室温付近の温度で行うことができるが、室温以外の温度でおこなってもよい。

〔実施例〕

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明は以下の実施例に特に限定されるものではない。

実施例 1

溶媒として水を用いてピロール (0.1 M) とピロールの酸化剤である塩化鉄 (Ⅲ) (0.4 M) を、ヌクレオポア社のマイクロフィルター (孔径、 $0.05 \mu\text{m}$; 空孔率、1.2%) による隔膜法で、4℃にて48時間化学的酸化重合することによりポリピロール膜を作製した。得られた膜はピロールモノマーなどの未反応物を除去するために蒸留水中24時間洗浄した後、真空乾燥して測定に供した。この膜の導電率は約 7 S/cm であった。

ポリピロール膜の両面に銅メッシュを押え付けて膜を固定し、気体透過実験装置を組立てた。ここでは気体として酸素を用いた。一定の酸素圧力下 (低圧側はほとんど真空とした)、酸素の膜透過が定常状態に達した後、電圧 (3 V) の負荷により生じる気体の透過量の変化をパラトロン圧力

計を用いて測定した。この時、酸素圧力の高い側を陽極とし、低い側を陰極とした。気体透過速度は支持膜の空孔率 (1.2%) で補正した値を用いた。

酸素透過速度は電圧の負荷により急激に増加し、負荷の停止により元の値に戻った。そして、この変化の割合は気体の圧力が低い方が高い方より大きかった。図1に、電圧負荷前後の酸素透過係数および電圧負荷前後の透過係数の比を気体の圧力に対してプロットした。圧力が低い時、電圧負荷前後の透過係数の比は3程度になっており、電圧負荷により大きく酸素透過速度が変化したことが分る。

実施例 2

実施例1で用いたものと同じポリピロール膜を用い、酸素圧力を 10 cm Hg に固定し、電圧を変化させて電圧負荷前後の透過係数の変化を観察した。図2にこの結果を示す。電圧負荷前後の透過係数の比は電圧の増加に伴い増加していることが分る。

実施例 3

重合の温度を調整することによりいくつかの導電性の異なるポリピロール膜を得た。これらを用いて、酸素圧力を 10 cm Hg 、電圧を3 Vに固定し、電圧負荷前後の透過係数の変化を観察した。図3にこの結果を示す。電圧負荷前後の透過係数の比は膜の導電性の増加に伴い増加していることが分る。

実施例 4

実施例1で用いたものと同じポリピロール膜を用い、3 Vの電圧を負荷した時、電圧負荷前後の酸素と窒素の透過係数の比を測定した。図4にこの結果を示す。酸素と窒素の透過係数の比は電圧負荷によりかなり増加したことが分る。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明により、電気を用いて室温付近で容易に気体の透過速度および透過の選択性を制御することが可能になった。

4. 図面の簡単な説明

図1から4は本発明の各実施例におけるデータを示す。

P : 標準状態における気体の透過係数

($\text{ccSTPCN} / \text{cm}^2 \text{ seccmHg}$)

p : 気体の圧力 (cmHg)

P_{on} : 電圧を負荷した時の透過係数

P_{off} : 電圧を負荷しない時の透過係数

V : 負荷する電圧 (volt)

P_v : 電圧 V を負荷した時の透過係数

P_{v=0} : 電圧を負荷しない時の透過係数

P_{v=3} : 3 V の電圧を負荷した時の透過係数

σ : 膜の導電率 (S/cm)

P_{O2} : 酸素の透過係数

P_{N2} : 窒素の透過係数

特許出願人 東ソー株式会社

図 1

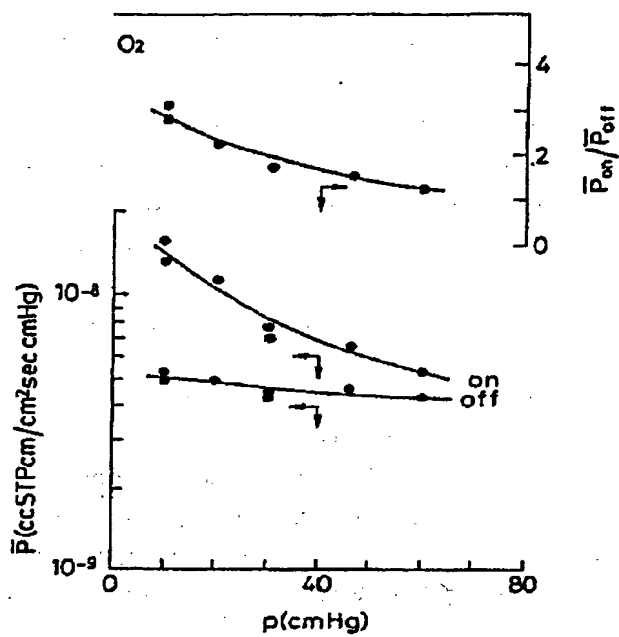


図 2

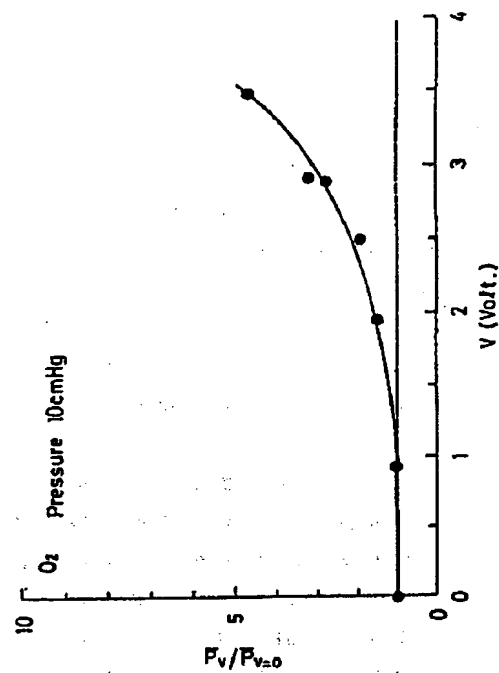


図 3

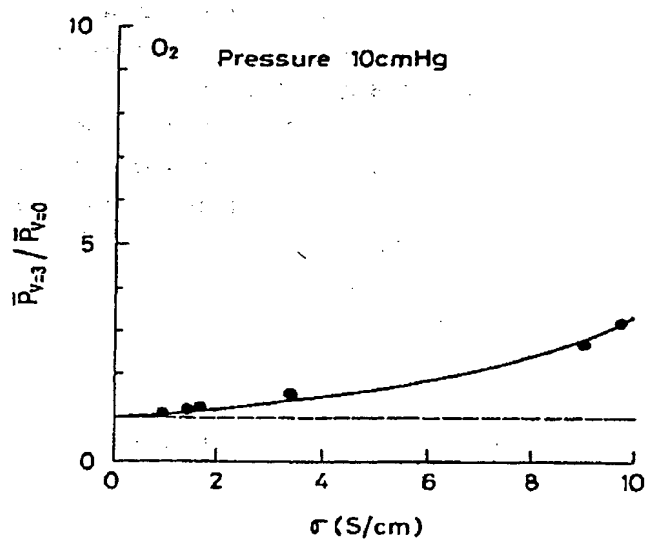
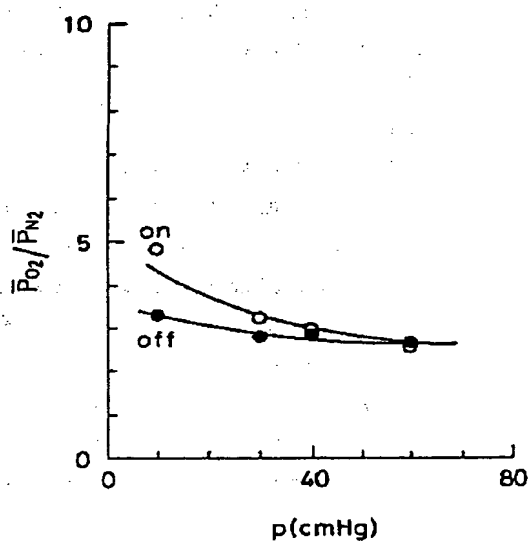


図 4



平成 1 年 7 月 11 日

特許庁長官 吉田文毅殿

1 事件の表示

平成 1 年特許願第 81585 号

2 発明の名称

気体透過性制御方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒748 山口県新南陽市大字富田 4560 番地

名称 (330) 東ソー株式会社

代表者 山口敏明

(連絡先) 〒107 東京都港区赤坂 1 丁目 7 番 7 号

東ソー株式会社 特許室

電話番号 (505) 4471

4 補正命令の日付

平成 1 年 6 月 12 日 (発送日 平成 1 年 7 月 4 日)

5 補正の対象

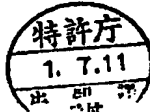
明細書の「図面の簡単な説明」の欄

6 補正の内容

明細書第 10 頁第 1 行～第 2 行の「図 1 から……を示す。」を次のように補正する。

「図 1 は実施例 1 で得られた電圧負荷前後の酸素透過係数および電圧負荷前後の透過係数の比を気体の圧力に対してプロットした図であり、図 2 は実施例 2 で得られた電圧に対する透過係数変化を示す図であり、図 3 は実施例 3 で得られた電圧負荷前後の透過係数の比を膜導電率に対してプロットした図であり、図 4 は実施例 4 で得られた酸素と窒素の透過係数の比を示す図である。」

以 上



THIS PAGE BLANK (USPTO)